



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Numéro de publication : **0 562 897 A1**

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(21) Numéro de dépôt : **93400590.1**

(22) Date de dépôt : **08.03.93**

(51) Int. Cl.⁵ : **C07F 5/02, C07C 25/00,
C07C 43/257, C08F 4/52,
C08F 16/12, C08G 59/68,
C07F 17/02**

(30) Priorité : **23.03.92 FR 923440**

(43) Date de publication de la demande :
29.09.93 Bulletin 93/39

(84) Etats contractants désignés :
BE DE ES FR GB IT LU NL

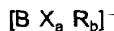
(71) Demandeur : **RHONE-POULENC CHIMIE**
25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(72) Inventeur : **Castellanos, Frédéric**
34 Rue des Orphelins
F-68200 Mulhouse (FR)
Inventeur : **Cavezzan, Jacques**
4 Allée Marcel Achard
F-69100 Villeurbanne (FR)
Inventeur : **Fouassier, Jean-Pierre**
11 Rue des Campanules
F-68790 Morschwiller-le-Bas (FR)
Inventeur : **Priou, Christian**
18 Rue Faillebin
F-69100 Villeurbanne (FR)

(74) Mandataire : **Fabre, Madeleine-France et al**
RHONE-POULENC CHIMIE Service Brevets
Chimie 25, quai Paul Doumer
F-92408 Courbevoie Cédex (FR)

(54) **Nouveaux borates d'onium ou de complexe organométallique amorceurs cationiques de polymérisation.**

(57) Nouveaux borates d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem.&Eng.News, vol 63, N°5, 26 du 4 Février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique (même référence), dont l'entité anionique borate a pour formule



formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec $a + b = 4$
 - les symboles X représentent
 - . un atome d'halogène (chlore, fluor) avec $a = 0$ à 3
 - . une fonction OH avec $a = 0$ à 2
 - les symboles R sont identiques ou différents et représentent
 - . un radical aryle substitué par au moins un groupement électroattracteur ou par au moins 2 atomes d'halogène, ce lorsque l'entité cationique est un onium
 - . un radical aryle substitué par au moins un atome d'halogène ou un groupement électroattracteur, ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique.
- Ils peuvent être utilisés comme amorceurs cationiques de polymérisation.

EP 0 562 897 A1

La présente invention a pour objet de nouveaux borates d'onium ou de complexe organométallique amorceurs cationiques de polymérisation, leur procédé de préparation et leur utilisation pour la polymérisation ou la réticulation de monomères ou de polymères fonctionnels par activation photochimique ou sous faisceau d'électrons.

5 Les sels d'onium ou de complexes organométalliques sont bien connus comme amorceurs de polymérisation cationique de monomères ou de polymères à groupements fonctionnels de type époxy, vinyléther ... (brevets US-A-4.069.054 ; US-A-4.450.360 ; US-A-4.576.999 ; US-A-4.640.967 ; brevet canadien n°1.274.646 ; demande européenne EP-A- 203 829).

10 Il a été constaté que les meilleurs résultats sont obtenus lorsque l'anion du sel amorceur est SbF_6^- ; les sels amorceurs contenant ce type d'anion présentent toutefois des risques de toxicité.

Il est également connu d'utiliser des perfluorotétraphénylborates de ferrocénium du type bis(η^5 -cyclopentadiényle) Fe^+ tétrakis(pentafluoroborate) pour engendrer des catalyseurs du type Ziegler-Natta, catalyseurs qui sont ensuite mis en oeuvre pour polymériser des monomères vinyliques (demandes de brevets EP-A-481 480 ; EP-A-468 651 ; EP-A-418 044 ; EP-A-468 537 ; EP-A-421 659 ; EP-A-277 004 ; Makromol. Chem., Rapid Commun. 12, 663-667, 1991 ; Organometallics 1991, 10, 840-842) ; on a constaté que les perfluorotétraphénylborates de ferrocénium du type bis(η^5 -cyclopentadiényle) Fe^+ tétrakis(pentafluoroborate) ne sont pas des photoamorceurs.

La demanderesse a trouvé de nouveaux sels photoamorceurs contenant un anion de nucléophilie voisine de celle de SbF_6^- et ne présentant pas les inconvénients liés à ce dernier.

20 Selon l'invention il s'agit de borates d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem.&Eng.News, vol 63, N°5, 26 du 4 Février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique (même référence), caractérisés en ce que l'entité cationique est choisie parmi :

1) - les sels d'onium de formule I

25
$$[(\text{R}^1)_n - \text{A} - (\text{R}^2)_m]^+ \quad (\text{I})$$

formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que I, S, Se, P, N ...
- R^1 représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C_6 - C_{20} , ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote, du soufre ...
- 30 - R^2 représente R^1 ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C_1 - C_{30} ; lesdits radicaux R^1 et R^2 étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C_1 - C_{25} , alkyle en C_1 - C_{25} , nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester, mercapto...
- n est un nombre entier allant de 1 à v+1, v étant la valence de l'élément A
- m est un nombre entier allant de 0 à v-1 avec n+m = v+1

35 2) - les sels d'oxoisothiochromanium décrits dans la demande de brevet WO-A-90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodécyl- 4-oxoisothiochromanium.

3) - les sels organométalliques de formule II

$$(\text{L}^1 \text{L}^2 \text{L}^3 \text{M})^{+q} \quad (\text{II})$$

formule dans laquelle :

- 40 - M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt ...
- L^1 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^3 -alkyl, η^5 -cyclopentadiényle et η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π ;
- 45 - L^2 représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π , ligand choisi parmi les ligands η^7 -cycloheptatriényle et les composés η^6 -aromatiques choisis parmi les ligands η^6 -benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π ;
- L^3 représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ , ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO_2^+ ;

50 la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L^1 , L^2 et L^3 et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2 ;

et en ce que l'entité anionique borate a pour formule :

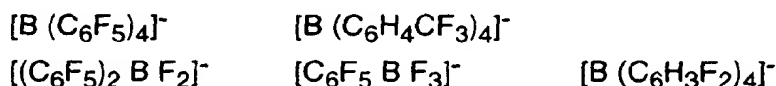
$$[\text{B X}_a \text{R}_b]^-$$

55 formule dans laquelle :

- a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec a + b = 4
- les symboles X représentent
 - un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3

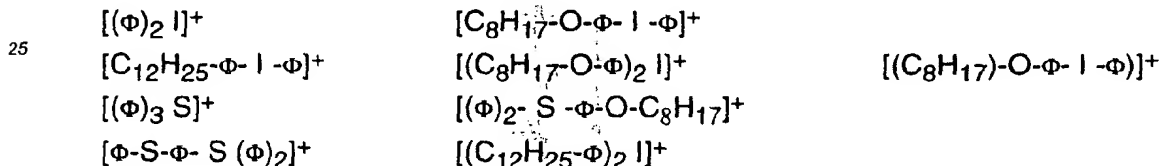
- une fonction OH avec $a = 0$ à 2
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent
 - un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que CF_3 , NO_2 , CN ..., ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17
 - un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , NO_2 , CN ..., ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
 - un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphenyle, naphthyle, ... éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , NO_2 , CN ..., quelle que soit l'entité cationique

Comme exemple d'anion borate on peut citer :



Les sels d'onium de formule I sont décrits dans de nombreux documents notamment dans les brevets US-A-4.026.705 ; US-A-4.032.673 ; US-A-4.069.056 ; US-A-4.136.102 ; US-A-4.173.476...

On peut citer tout particulièrement les cations suivants :

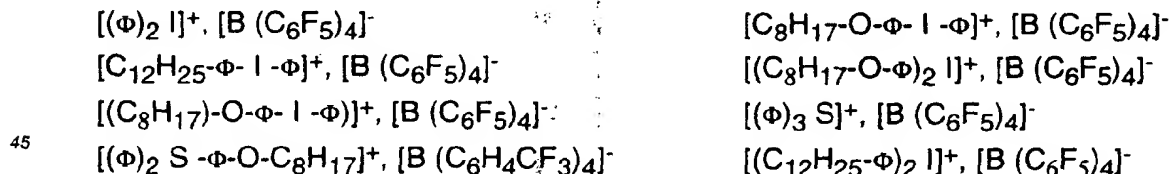


Les sels organométalliques de formule (II) figurent parmi ceux décrits dans les brevets US-A-4.973.722 ; US-A-4.992.572, les demandes de brevet européen EP-A- 203.829 ; EP-A-323.584 et EP-A-354.181.

Parmi ces sels organométalliques on peut citer tout particulièrement :

- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-toluène})\text{Fe}^+$
- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-méthyl-1-naphtalène})\text{Fe}^+$
- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-cumène})\text{Fe}^+$
- le bis $(\eta^6\text{-mesitylène})\text{Fe}^+$
- le bis $(\eta^6\text{-benzène})\text{Cr}^+$

Comme exemple d'amorceurs de l'invention, on peut citer :



- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-toluène})\text{Fe}^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-méthyl-1-naphtalène})\text{Fe}^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- le $(\eta^5\text{-cyclopentadiényle})(\eta^6\text{-cumène})\text{Fe}^+$, $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

Les sels amorceurs faisant l'objet de la présente invention peuvent être préparés par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique (halogénure tel que chlorure, iodure ..., hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, tosylate...) avec un sel de métal alcalin (sodium, lithium, potassium) de l'entité anionique.

Les conditions opératoires (quantités respectives de réactifs, choix des solvants, durée, température, agitation ...) sont à la portée de l'homme de l'art ; celles-ci doivent permettre de récupérer le sel amorceur recherché sous forme solide par filtration du précipité formé ou sous forme huileuse par extraction à l'aide d'un solvant approprié.

Les sels de métal alcalin de l'entité anionique peuvent être préparés de manière connue, par réaction

d'échange entre un composé halogénoboré et un composé organométallique (magnésien, lithien, stannique ...) portant les groupements hydrocarbonés désirés, en quantité stoechiométrique, suivie éventuellement d'une hydrolyse à l'aide d'une solution aqueuse d'halogénure de métal alcalin ; ce type de synthèse est par exemple décrite dans "J. of organometallic Chemistry" vol 178, p. 1-4, 1979 ; "J.A.C.S" 82, 1960, 5298 ; "Anal.Chem.Acta" 44, 1969, 175-183 ; brevets US-A- 4.139.681 et DE-A-2.901.367 ; "Zh. Org. Khim." Vol.25, N°5 - pages 1099-1102 Mai 1989.

Le mode préparatoire des sels de l'entité cationique de formule (II) est décrit notamment dans D. ASTRUC, Tetrahedron Letters, 36, p. 3437 (1973) ; D. ASTRUC, Bull. Soc. Chim. Fr., 1-2, p. 228 (1976) ; D. ASTRUC, Bull. Soc. Chim. Fr., 11-12, p. 2571 (1975) ; D. ASTRUC, CR Acad.Sc. Paris, serie C, 272, p. 1337 (1971) ; A.N. NESMEYANOV et coll., Izves. Akad. Nauk SSSR, ser.Khim., 7, p. 1524 (1969) ; A.N. NESMEYANOV et coll., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 160(6), p. 1327 (1965) ; A.N. NESMEYANOV et coll., Dokl. Akad. Nauk SSSR, 149(3), p. 615 (1963).

Les sels amorceurs faisant l'objet de l'invention peuvent être mis en oeuvre pour polymériser ou réticuler par activation photochimique (notamment sous rayonnement ultra-violet) ou sous faisceau d'électrons des monomères ou des polymères portant des groupements fonctionnels tels que époxy, vinyléther ... Les borates de complexes organométalliques peuvent en outre être utilisés comme amorceurs de polymérisation par voie thermique.

Les exemples suivant sont donnés à titre illustratif et ne peuvent être considérés comme une limite du domaine ou de l'esprit de l'invention.

Exemple 1 : tetrakis(pentafluorophényl)borate de diphenyliodonium



- Préparation de tetrakis(pentafluorophényl)borate de lithium

On utilise un ballon tétacol de 4000 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée. Le montage est préalablement séché sous atmosphère d'argon.

On charge 1600 ml de pentane anhydre et 126,8 g (soit 0,513 mole) de bromopentafluorobenzène. L'ensemble est agité puis refroidi à -78°C à l'aide d'un bain glace carbonique / acétone.

313 ml d'une solution 1,6M de n-Butyllithium dans l'hexane est chargée dans l'ampoule de coulée puis est ajoutée goutte à goutte en 50 minutes.

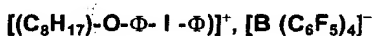
Le mélange est ensuite laissé sous agitation pendant 5 heures à la température de -78°C.

125 ml d'une solution 1M de trichlorure de bore dans l'hexane sont chargés dans l'ampoule de coulée, et ajoutés au milieu en trente minutes. On retire le bain réfrigérant, et on laisse revenir le mélange réactionnel à la température ambiante. On laisse ensuite sous agitation pendant 12 heures. Le mélange réactionnel est hydrolysé par addition lente de 625 ml d'eau. Les deux phases sont séparées, et la phase organique est lavée par deux fractions de 125 ml. d'eau. Les phases aqueuses sont réunies, puis sont extraites trois fois à l'éther (3 x 125 ml). Les phases éthérées sont rassemblées et séchées sur du sulfate de magnésium. L'éther est évaporé sous pression réduite, et on récupère 101 g (soit un rendement de 99 %) de tetrakis (pentafluorophényl)borate de lithium.

- Préparation du tetrakis(pentafluorophényl)borate de diphenyliodonium

Dans un erlenmeyer de 1000 ml, on dissout 7,17 g. (soit 22,6 mmoles) de chlorure de diphenyliodonium dans 300 ml d'eau. On ajoute goutte à goutte 15,52 g (soit 22,6 mmoles) de tetrakis(pentafluorophényl) borate de lithium en solution dans 250 ml d'eau. Le mélange est laissé sous agitation pendant 30 minutes, puis est filtré. Le filtrat est séché sous pression réduite (133 Pa) pendant une nuit, à l'abri de la lumière. On récupère ainsi 16,33 g (soit un rendement de 75 %) de tetrakis(pentafluorophényl)borate de diphenyliodonium.

Exemple 2 : tetrakis (pentafluorophényl)borate de (4-octyloxyphényl) phényliodonium



- Préparation de l'octylphényléther

Dans un ballon de tricol de 500 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un thermomètre et d'un réfrigérant à eau, on charge 44,8 g (soit 0,477 mole) de phénol, 38,6 g (soit 0,2 mole) de n-bromooctane, 6 g de bromure de tétrabutylammonium, 26,8 g de potasse, 100 ml d'eau et 100 ml de toluène. L'ensemble est agité, puis est porté au reflux pendant 20 heures. Le mélange réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante. Les phases sont décantées et séparées. La phase organique est lavée par 100 ml d'une solution 0,5 N de soude, puis par cinq fractions de 100 ml. d'eau. Elle est ensuite séchée sur

sulfate de magnésium, puis le solvant est chassé sous pression réduite, à la température de 85 °C.

On récupère 41,5 g (soit un rendement de 95%) de n-octylphényl'éther, qui peut être utilisé par la suite sans purification supplémentaire.

- Préparation de l'hydroxytosyloxyiodobenzène

Dans un ballon de 1 000 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule de coulée, on charge 80,53 g (soit 0,25 mole) de iodobenzène diacétate, 300 ml d'eau et 100 ml d'acide acétique. L'ensemble est agité, et est chauffé à 40°C. On ajoute ensuite en cinq minutes 47,55 g (soit 0,25 mole) d'acide paratoluène sulfonique monohydrate par l'intermédiaire de l'ampoule de coulée. Le mélange réactionnel est maintenu à 40°C pendant deux heures, puis est refroidi à 25°C. Un précipité blanc apparaît. Il est récupéré par filtration, puis est séché sous pression réduite.

On obtient 68,15 g (soit un rendement de 70 %) du produit recherché.

- Préparation du tosylate de (4-octyloxyphényl) phényliodonium

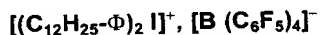
Dans un erlenmeyer de 250 ml muni d'un barreau d'agitation magnétique, on charge 22,2 g (soit 0,057 mole) d'hydroxytosyloxyiodobenzène, 9 g (soit 0,04 mole) de n-octylphényl éther, 5 ml d'acétonitrile et 1,5 ml d'acide acétique. Ce mélange est agité et est porté à la température de 40°C pendant 2 heures et 30 minutes. On ajoute ensuite 1,5 ml d'acide acétique glacial, puis on laisse 5 heures à 40 °C. On laisse refroidir la masse réactionnelle, et on ajoute 150 ml d'eau tout en maintenant une agitation vigoureuse. Ce mélange est ensuite agité pendant 12 heures à température ambiante, puis est décanté. La phase organique est lavée plusieurs fois par de l'eau, jusqu'à ce qu'un précipité jaune apparaisse. Ce solide est récupéré par filtration, il est lavé par 50 ml d'éther, puis est séché sous vide à la température de 45°C.

On récupère ainsi 19,5 g (soit un rendement de 76 %) de tosylate de (4-octyloxyphényl) phényl iodonium.

- Préparation du tétrakis (pentafluorophényl)borate de (4-octyloxyphényl) phényliodonium

Dans un erlenmeyer de 500 ml muni d'un barreau d'agitation magnétique, on dissout 5 g (soit 0,0086 mole) de tosylate de (4-octyloxyphényl) phényl iodonium dans 350 ml d'acétone. A l'abri de la lumière, on ajoute 3,4 g (soit 0,0103 mole) de tétrakis(pentafluorophényl)borate de lithium en solution dans 50 ml d'acétone. Le mélange est agité pendant 48 heures, puis est filtré pour éliminer le p-toluène sulfonate de lithium formé. L'acétone est évaporée sous pression réduite, et on récupère 7,98 g (soit un rendement de 92 %) de tétrakis(pentafluorophényl)borate de (4-octyloxyphényl) phényl iodonium.

Exemple 3 : tétrakis (pentafluorophényl)borate de bisdodécylphényliodonium



- Préparation du chlorure de bisdodécylphényliodonium

Dans un ballon de 1 000 ml, équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau et d'une ampoule coulée, on charge 100 g (soit 0,405 mole) de dodécylbenzène, 43,5 g (soit 0,203 mole) de iodate de potassium, 199,6 g d'acide acétique et 59,5 g d'anhydride acétique. Le mélange est agité puis refroidi dans un bain de glace à 0°C. On charge un mélange de 59,8 g d'acide sulfurique et de 39,86 g d'acide acétique dans l'ampoule de coulée. On ajoute en 25 minutes ce mélange à la masse réactionnelle. On laisse 18 heures sous agitation à température ambiante. On ajoute ensuite 750 ml d'eau, puis on extrait la masse réactionnelle par trois fractions d'éther (3x350 ml). Les phases étherées sont rassemblées puis évaporées sous pression réduite. Le concentrat est repris par 540 ml d'une solution saturée en chlorure de sodium, puis le mélange est refroidi dans un bain de glace pendant deux heures. On récupère le produit par filtration sur verre fritté n°4. Le solide est ensuite recristallisé deux fois dans l'acétone. On récupère 69,18 g (soit un rendement de 52 %) de chlorure de bisdodécylphényliodonium par filtration.

- Préparation du tétrakis (pentafluorophényl)borate de bisdodécylphényliodonium

Dans un erlenmeyer de 1000 ml, on dissout 3,76 g de chlorure de bisdodécylphényliodonium dans 500 ml d'acétone. On ajoute ensuite goutte à goutte une solution de 5 g de tétrakis(pentafluorophényl)borate de lithium dans 100 ml d'acétone. Le mélange est laissé sous agitation pendant deux jours, à l'abri de la lumière, puis le chlorure de sodium formé est éliminé par filtration. On récupère 8 g (soit un rendement de 90 %) de tétrakis(pentafluorophényl)borate de bisdodécylphényliodonium après évaporation de l'acétone.

Exempl 4 : (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -cumène) Fe^+ tétrakis (pentafluorophényl)borate

Dans un ballon tricol de 250 ml. équipé d'une agitation mécanique, d'un réfrigérant à eau, d'un thermomètre et d'une ampoule de coulée, on charge 4 g. (soit 0,0215 mole) de ferrocène, 7,64 g. de chlorure d'aluminium,

0,11 g. d'aluminium en poudre et 27 g. de cumène.

L'ensemble est agité et placé sous atmosphère inerte d'azote. On chauffe le mélange réactionnel en 2 heures, puis on ajoute goutte à goutte 4,04 g. de chlorure de titane. L'ensemble est chauffé pendant 1 heure à 100 °C, puis on laisse revenir doucement le mélange à température ambiante. On verse le mélange réactionnel dans un mélange de 30 g. de glace et de 8 g. d'HCl à 37,5 % ; on laisse 30 mn. sous agitation. On ajoute alors 0,7 g. d'eau oxygénée ; on laisse 30 mn. sous agitation, puis on filtre sur un verre fritté n°4. On récupère la fraction liquide ; après décantation et séparation des phases, on introduit à la phase aqueuse une solution de 15,4 g. de tétrakis(pentafluorophényl)borate de potassium dans 800 ml. d'eau ; l'ensemble est laissé sous agitation pendant 2 heures.

Le précipité est séparé par filtration, puis est séché sous vide ; on obtient 14,3 g. (soit un rendement de 73 %) de produit recherché.

Exemple 5 : (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -toluène) Fe^+ tétrakis (pentafluorophényl)borate

Dans un ballon tricol de 250 ml contenant 7 g de tétrakis(pentafluorophényl) borate de sodium dissous dans 100 ml d'eau distillée, on ajoute 50 ml d'une solution aqueuse contenant 3,58 g de (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -toluène) Fe^+ hexafluorophosphate. Le mélange est soumis pendant 1 heure à une agitation magnétique. Il se forme un précipité clair, que l'on sépare par filtration puis sèche sous vide pendant 24 heures. On obtient ainsi 8,5 g (soit un rendement de 95 %) de (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -toluène) Fe^+ tétrakis(pentafluorophényl) borate. La formule du produit obtenu a été confirmée par RMN ^1H , ^{19}F et par spectrométrie de masse.

Exemple 6 : (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -méthyl-1-naphtalène) Fe^+ tétrakis (pentafluorophényl)borate

On procède comme à l'exemple 4, à partir de 7 g de tétrakis(pentafluorophényl) borate de sodium et de 3,5 g de (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -méthyl-1-naphtalène) Fe^+ tétrafluoroborate; on obtient 8,9 g du produit attendu.

La formule est confirmée par analyse RMN et par spectrométrie de masse.

Exemple 7 : photoréticulation d'un monomère époxydé en couche mince

Un bain est préparé selon le mode opératoire suivant :

- à 100 parties en poids de monomère époxydé UVR-6110® (3,4-époxy-cyclohexylméthyl-3,4-époxy-cyclohexane carboxylate commercialisé par Union Carbide), on ajoute
- 2 parties en poids de photoamorceur A en solution à 50 % en poids dans du méthanol.

Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 30 minutes sous agitation mécanique.

Le mélange est ensuite déposé (environ 2 à 3 g/m²) sur du papier glassine (Sibille® 9530 commercialisé par la société SIBILLE) au moyen d'une barre de MAYER® n°0 (commercialisée par la société ERICHSEN G-B).

Le papier enduit passe sous une lampe U.V. de technologie FUSION SYSTEM® F 450 (commercialisée par la société FUSION) et caractérisée par :

- une longueur d'onde de 360 nm,
- une absence d'électrodes,
- une excitation par micro-ondes,
- une puissance de 120 W par cm irradié,

L'énergie d'irradiation, mesurée avec une cellule UVICURE® de la société EIT-USA est de 0,025 J. cm⁻² après un passage sous la lampe UV, à la vitesse de 33 m/mn..

On note la vitesse de défilement en m/mn nécessaire au durcissement de la couche.

Figurent au tableau 1 le nombre de passages ainsi que les vitesses de défilement du papier ; les performances de l'amorceur préparé à l'exemple 1 sont comparées à celles d'un amorceur de cation équivalent mais dont l'anion est choisi parmi ceux de l'art antérieur.

On constate qu'à cation équivalent

- l'anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ est aussi performant que l'anion SbF_6^- sans présenter les problèmes de toxicité de ce dernier,
- l'anion $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4^-$ est beaucoup plus actif que les anions AsF_6^- , PF_6^- et BF_4^- ;
- les anions $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4^-$ et $\text{B}(\text{C}_6\text{H}_4\text{F})_4^-$ n'ont aucune efficacité en réticulation du monomère époxydé en couche mince.

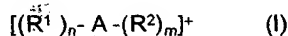
TABLEAU 1

Photoamorceur A	nombre de passages	vitesse de défilement en m/m
$(\Phi)_2I^+, B(C_6F_5)_4$	1	60
$(\Phi)_2I^+, SbF_6^-$	1	60
$(\Phi)_2I^+, AsF_6^-$	3	20
$(\Phi)_2I^+, PF_6^-$	4	15
$(\Phi)_2I^+, BF_4^-$	10	6
$(\Phi)_2I^+, B(C_6H_5)_4^-$	non réticulé	0
$(\Phi)_2I^+, B(C_6H_4F)_4^-$	non réticulé	0

Revendications

1) Borates d'onium d'un élément des groupes 15 à 17 de la classification périodique [Chem.&Eng.News, vol 63, N°5, 26 du 4 Février 1985] ou d'un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10 de la classification périodique (même référence), caractérisés en ce que l'entité cationique est choisie parmi:

1) - les sels d'onium de formule I

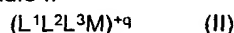


formule dans laquelle :

- A représente un élément des groupes 15 à 17 tel que I, S, Se, P, N ...
- R¹ représente un radical aryle carbocyclique ou hétérocyclique en C₆-C₂₀, ledit radical hétérocyclique pouvant contenir comme hétéroéléments de l'azote, du soufre ...
- R² représente R¹ ou un radical alkyle ou alkényle linéaire ou ramifié en C₁-C₃₀; lesdits radicaux R¹ et R² étant éventuellement substitués par un groupement alcoxy en C₁-C₂₅, alkyle en C₁-C₂₅, nitro, chloro, bromo, cyano, carboxy, ester, mercapto...
- n est un nombre entier allant de 1 à v+1, v étant la valence de l'élément A
- m est un nombre entier allant de 0 à v-1 avec n+m = v+1

2) - les sels d'oxoisothiochromanium décrits dans la demande de brevet WO-A-90/11303, notamment le sel de sulfonium du 2-éthyl-4-oxoisothiochromanium ou de 2-dodecyl-4-oxoisothiochromanium.

3) - les sels organométalliques de formule II

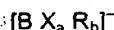


formule dans laquelle :

- M représente un métal du groupe 4 à 10, notamment du fer, manganèse, chrome, cobalt ...
- L¹ représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η³-alkyl, η⁵-cyclopentadiényl et η⁷-cycloheptatriényl et les composés η⁶-aromatiques choisis parmi les ligands η⁶-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 3 à 8 électrons π;
- L² représente 1 ligand lié au métal M par des électrons π, ligand choisi parmi les ligands η⁷-cycloheptatriényl et les composés η⁶-aromatiques choisis parmi les ligands η⁶-benzène éventuellement substitués et les composés ayant de 2 à 4 cycles condensés, chaque cycle étant capable de contribuer à la couche de valence du métal M par 6 ou 7 électrons π;
- L³ représente de 0 à 3 ligands identiques ou différents liés au métal M par des électrons σ, ligand(s) choisi(s) parmi CO et NO₂⁺;

la charge électronique totale q du complexe à laquelle contribuent L¹, L² et L³ et la charge ionique du métal M étant positive et égale à 1 ou 2;

et en ce que l'entité anionique borate a pour formule :

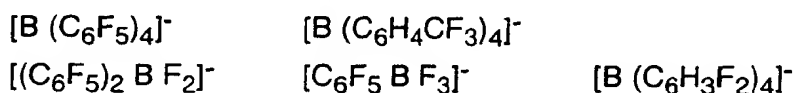


formule dans laquelle :

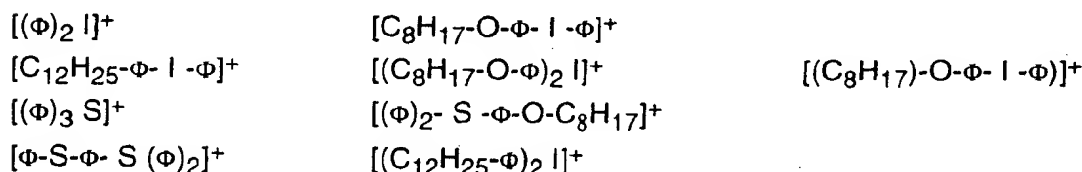
- a et b sont des nombres entiers allant de 0 à 4 avec a + b = 4
- les symboles X représentent
 - un atome d'halogène (chlore, fluor) avec a = 0 à 3

- . une fonction OH avec $a = 0$ à 2
- les symboles R sont identiques ou différents et représentent
 - . un radical phényle substitué par au moins un groupement électroattracteur tel que CF_3 , NO_2 , CN ..., ou par au moins 2 atomes d'halogène (fluor tout particulièrement), ce lorsque l'entité cationique est un onium d'un élément des groupes 15 à 17
 - . un radical phényle substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , NO_2 , CN ..., ce lorsque l'entité cationique est un complexe organométallique d'un élément des groupes 4 à 10
 - . un radical aryle contenant au moins deux noyaux aromatiques tel que biphenyle, naphthyle, ... éventuellement substitué par au moins un élément ou un groupement électroattracteur notamment atome d'halogène (fluor tout particulièrement), CF_3 , NO_2 , CN ..., quelle que soit l'entité cationique

2) Borates selon la revendication 1 caractérisés en ce que l'entité anionique est

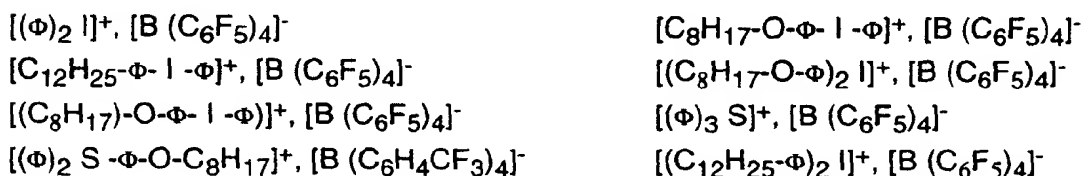


3) Borates selon la revendication 1 ou 2 caractérisés en ce que l'entité cationique est :



- . le (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -toluène) Fe^+
- . le (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -méthyl-1-naphtalène) Fe^+
- . le (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -cumène) Fe^+
- . le bis (η^6 -mesitylène) Fe^+
- . le bis (η^6 -benzène) Cr^+

4) Borates selon l'une quelconque des revendications 1 à 3 caractérisés en ce qu'ils ont pour formule :



- (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -toluène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -méthyl-1-naphtalène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$
- (η^5 -cyclopentadiényle) (η^6 -cumène) Fe^+ , $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$

5) Procédé de préparation des borates faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 4 par réaction d'échange entre un sel de l'entité cationique (halogénure tel que chlorure, iodure ..., hexafluorophosphate, tétrafluoroborate, tosylate...) avec un sel de métal alcalin (sodium, lithium, potassium) de l'entité anionique.

6) Amorceurs cationiques de polymérisation ou de réticulation par voie photochimique ou sous faisceau d'électrons, de monomères ou de polymères à groupements organofonctionnels, lesdits amorceurs étant caractérisés en ce qu'ils sont constitués d'un borate faisant l'objet de l'une quelconque des revendications 1 à 4.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0590

Page 1

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
D,X	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS vol. 12, 1991, pages 663 - 667 PELLECCHIA, C. ET AL * le document en entier *	1-6	C07F5/02 C07C25/00 C07C43/257 C08F4/52 C08F16/12 C08G59/68 C07F17/02
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 113, 1990, Columbus, Ohio, US; abstract no. 32008b, FUKUI, T. page 539 ; * abrégé * & JP-A-0 203 052 (CANON K.K.)	1-6	
D,X	EP-A-0 468 651 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * le document en entier *	1-6	
D,X	EP-A-0 421 659 (THE DOW CHEMICAL COMPANY) * le document en entier *	1-6	
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY vol. 113, 1991, pages 8570 - 8571 CHIEN, J.C.W. ET AL. * le document en entier *	1-6	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5) C07F C07C C08F C08G
D,Y	US-A-4 992 571 (FUKUYAMA, J.M. ET AL.) * le document en entier *	1-6	
Y	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY vol. 113, 1991, pages 7823 - 7825 ZOU, C. ET AL. * le document en entier *	1-6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02 JUIN 1993	Examinateur RINKEL L.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arriére-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1500 (11/91) (P0402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0590

Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
X	JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMISTRY vol. 2, 1964, pages 245 - 250 MASSEY, A.G. ET AL. * le document en entier *	1-6	
X	WO-A-9 114 713 (EXXON CHEMICAL PATENTS) * le document en entier *	1-6	
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 114, 1991, Columbus, Ohio, US; abstract no. 164396g, YANG, X. ET AL. page 795 ; * abrégé *	1-6	
D	& ORGANOMETALLICS vol. 10, no. 4, 1991, pages 840 - 842		
X	JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, CHEMICAL COMMUNICATIONS 1989, pages 47 - 50 NAUMANN ET AL. * le document en entier *	1-5	
X	JOURNAL OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY vol. 111, no. 16, 1989, pages 6070 - 6081 BONNESEN, P.V. ET AL. * le document en entier *	1-5	
A	EP-A-0 442 635 (MINNESOTA MINING AND MANUFACTURING COMPANY) * le document en entier *	1-6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02 JUIN 1993	Examinateur RINKEL L.J.
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		<p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>	
<p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p>			

EPO FORM 150 (01.92) (P0402)



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande

EP 93 40 0590

Page 3

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl.5)
P,X	DIE MAKROMOLEKULARE CHEMIE, RAPID COMMUNICATIONS vol. 13, no. 5, Mai 1992, pages 265 - 268 PELLECCHIA, C. ET AL. * le document en entier *	1-6	
P,X	EP-A-0 490 269 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) * le document en entier *	1-6	
P,X	EP-A-0 492 282 (IDEMITSU KOSAN COMPANY LIMITED) * le document en entier *	1-6	
P,X	THE JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY vol. 57, no. 20, 25 Septembre 1992, pages 5545 - 5547 BAHR, S.R. ET AL. * le document en entier *	1-5	
D,A	WO-A-9 011 303 (AB WILH. BECKER) * le document en entier *	1-6	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl.5)
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 02 JUIN 1993	Examinateur RINKEL L.J.
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 1503 (12/82) (P0002)

